

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ
BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ
ÚSTAV MATERIÁLOVÝCH VĚD A INŽENÝRSTVÍ

FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING
INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING

PŘÍPRAVA POKROČILÉ KERAMIKY METODOU GELOVÉHO LITÍ

GELCASTING OF ADVANCED CERAMICS

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE
BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE
AUTHOR

JAN VESELÝ

VEDOUcí PRÁCE
SUPERVISOR

doc. Ing. MARTIN TRUNEC, Dr.

BRNO 2007

ABSTRAKT

VESELÝ Jan: Příprava pokročilé keramiky metodou gelového lití.

V bakalářské práci byl vypracován literární přehled metody gelového lití a na jeho základě bylo optimalizováno složení suspenze oxidu hlinitého pro výrobu rozměrově náročného a tvarově složitého keramického dílu.

Byly připraveny čtyři varianty plnění suspenzí keramickým práškem. Na základě experimentů byla vybrána suspenze s koncentrací prášku 47,5 obj. %, u které byl zkoumán poměr lineárních a síťujících monomerů. Pro přípravu rozměrově náročného a tvarově složitého keramického dílu byla vybrána suspenze s poměrem monomerů lineární : síťující rovno 4 : 1. Ověření metody gelového lití bylo provedeno na přípravě keramické medaile a kolenního kloubu.

Klíčová slova: keramika, suspenze, metoda gelového lití, gelace, monomer

ABSTRACT

VESELÝ Jan: Gelcasting of Advanced Ceramics

In Bachelor thesis, a literary overview of gelcasting method was worked out and pursuant to this overview, composition of alumina suspension was optimised for fabrication of bulky and complex-shape ceramic part.

Four variants of ceramic powder filling in suspensions were prepared. Based on the experiments, a suspension with powder loading of 47,5 vol. % was chosen. The ratio between linear and crosslinking monomers was investigated for this suspension. A suspension with monomer ratio of 4 : 1 (linear : crosslinking) was chosen for preparation of bulky and complex-shape ceramic part. Gelcasting was verified by fabrication of ceramic medal and a knee-joint.

Key words: ceramics, suspension, gelcasting, gelation, monomer

BIBLIOGRAFICKÁ CITACE

VESELÝ, J. *Příprava pokročilé keramiky metodou gelového lití*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2008. 38 s. Vedoucí bakalářské práce doc. Ing. Martin Trunec, Dr.

ČESTNÉ PROHLÁŠENÍ

Tímto prohlašuji, že předkládanou bakalářskou práci jsem vypracoval samostatně, s využitím uvedené literatury a podkladů, na základě konzultací a pod vedením vedoucího bakalářské práce.

V dne 22.5.2008

.....

Podpis

PODĚKOVÁNÍ

Děkuji panu doc. Ing. Martinu Trunci, Dr. za cenné připomínky a rady týkající se zpracování bakalářské práce a paní Ing. Zdence Skálové za odbornou asistenci při práci v laboratoři.

OBSAH

	Str.
Abstrakt.....	4
Čestné prohlášení.....	5
Poděkování.....	6
Obsah.....	7
1. ÚVOD	9
2. TEORETICKÁ ČÁST	10
2.1. Přehled keramické technologie	10
2.1.1. Úprava práškového materiálu.....	10
2.1.2. Tvarování keramického polotovaru.....	10
2.1.3. Sušení resp. odstraňování pojiva.....	12
2.1.4. Vysokoteplotní zpracování - slinování.....	12
2.1.5. Opracování slinutého keramického dílu – broušení, leštění.....	13
2.2. Stabilizace suspenzí	13
2.2.1. Elektrostatická stabilizace.....	13
2.2.2. Stérická stabilizace	14
2.2.3. Elektrostérická stabilizace.....	14
2.3. Metody přímé konsolidace	14
2.3.1. Zpevnění keramického dílu gelací na základě fyzikálních vazeb mezi keramickými částicemi	15
2.3.2. Zpevnění keramického dílu na základě chemických reakcí aditiv vytvářejících gel	15
2.4. Metoda gelového lití - gelcasting.....	16
2.4.1. Princip výroby keramických součástí metodou gelového lití.....	18
2.4.2. Detailní popis jevů doprovázejících gelaci.....	19
2.4.3. Složení monomerního roztoku.....	19
2.4.4. Prostředí pro gelaci.....	20
2.4.5. Voda jako rozpouštědlo.....	20
2.4.6. Rozpouštědlo organického původu.....	21
2.4.7. Reologie keramické břečky pro metodu gelového lití.....	21
2.4.8. Sušení resp. odstraňování pojiva.....	21
2.4.9. Formy pro gelaci.....	22
3. CÍL PRÁCE.....	23
4. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST.....	24
4.1. Materiály.....	24
4.2. Příprava keramických vzorků.....	25
4.2.1. Plnění suspenzí.....	25
4.2.2. Složení suspenzí.....	25
4.2.3. Postup přípravy keramické suspenze.....	25
4.2.4. Odlévání suspenze.....	26

4.2.5. Gelace.....	26
4.2.6. Sušení.....	26
4.2.7. Žihání.....	26
4.2.8. Opracování vzorků.....	27
4.2.9. Slinování.....	27
4.3. Metody hodnocení.....	27
4.3.1. Pórovitost a hustota vzorků.....	27
4.3.2. Porozimetrie.....	27
4.3.3. Dilatometrie.....	27
5. VÝSLEDKY A DISKUSE.....	28
5.1. Vliv koncentrace keramických suspenzí.....	28
5.2. Vliv poměru monomerů.....	30
5.3. Sušení.....	31
5.3.1. Volné sušení na vzduchu.....	31
5.3.2. Sušení v PEGu.....	31
5.4. Příprava složitého keramického tělesa.....	32
5.4.1. Formy.....	33
5.4.2. Odlévání suspenze a gelace.....	33
5.4.3. Vyjmutí keramického tělesa z formy.....	34
5.4.4. Sušení medaile.....	35
5.4.5. Žihání a slinování medaile.....	35
6. ZÁVĚR.....	36
7. SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY.....	37

1. Úvod

Keramika je materiál, který se používá od nepaměti. Naši předkové z ní vyráběli nádoby, které sloužily k uskladňování potravin. Svou oblibu získala jak díky dobré dostupnosti základních výrobních surovin, tedy jílu a vody, tak i díky jejímu nenáročnému technologickému zpracování. Vytvarovaný a vysušený kus jílovité hlíny stačilo hodit do žhavého pravěkého ohniště a po chvíli vytáhnout. Výsledkem byla primitivní keramická nádoba s poměrně dobrou pevností a hlavně s vhodným tvarem, který umožňoval potraviny nejen skladovat, ale i snadno přemísťovat. A právě jednoduchost výroby byla klíčem k rozvoji keramiky. Postupem času keramika začala nacházet i jiná uplatnění. Pro její mimořádné vlastnosti jako je odolnost vůči korozi, pevnost a zdravotní nezávadnost jí bylo později využíváno pro výrobu nádobí, svícňů a jiných užitných předmětů. Překrásné glazurované vázy, vyhlášený čínský porcelán dynastie Chan byly chloubou a výzdobou sídla nejednoho českého panovníka.

Od počátků výroby první keramiky však uplynulo již mnoho tisíc let a dnes jsme v jejím rozvoji mnohem dále. Keramika nás doslova obklopila, je všude kam se jen podíváme. Dokonce i sklo řadíme mezi keramiku. Pojem keramika v dnešní době již není tak jednoznačný jako kdysi. Dnes je keramika definována jako anorganické nekovové nebo uhlíkové těleso uměle vyrobené nebo vytvarované pomocí vysokoteplotního procesu. Za keramiku se rovněž považují kompozity složené zcela nebo z podstatné části z výše definovaných materiálů. Polykrystalickou keramiku lze rozdělit na tradiční a pokročilou. Zatímco tradiční keramika neprodělala za posledních několik století žádnou výraznou změnu a je stále používána v tradiční výrobě, pokročilá (technická) keramika, tedy keramika, která se připravuje ze syntetického keramického prášku, je dnes hojně využívána v mnoha technických aplikacích. Pro její výjimečné vlastnosti nachází uplatnění v elektronice, automobilovém průmyslu, lékařství a v mnoha dalších oborech lidské činnosti.

Tak, jak se vyvíjí technika, rostou i nároky na vlastnosti materiálů. Na výrobce je kladen tlak ze strany veřejnosti, která požaduje vyšší a vyšší kvalitu a životnost zakoupených výrobků. Proto se hledají nové výrobní postupy. Technická keramika v tomto směru prodělala obrovský rozvoj. Výsledkem je řada výrobních technologií nabízejících celou škálu různých keramických dílů (šrouby, pásy, trubky, ložiska...). Jednou z nejmodernějších těchto technologií je i metoda gelového lití – gelcasting. V čem je tato metoda výjimečná, jaké jsou její výhody a nedostatky a na jakých principech funguje je obsahem mé bakalářské práce.

2. Teoretická část

Pojem pokročilá keramika je doslovný překlad anglického výrazu „advanced ceramics“, tedy označení pro keramiku vyráběnou z uměle připraveného keramického prášku. Takto vyrobená keramika má oproti tradiční keramice, která se připravuje z jílovité hlíny a vody, několik předností, které podstatně rozšiřují spektrum její použitelnosti. Tyto výhody vyplývají z řízené mikrostruktury a definovaného chemického složení a projevují se mnohem lepšími mechanickými a fyzikálně-chemickými vlastnostmi – vysoká pevnost a tvrdost a tedy vyšší odolnost vůči opotřebení, stálost za vysokých teplot, iontová vodivost, lepší tvarovací vlastnosti, chemická netečnost atd.

Nevýhodou výroby technické keramiky je její technologická a časová náročnost. Od přípravy keramického prášku až ke konečnému leštění vyhotoveného dílu vede složitá cesta zahrnující celou řadu dílčích technologických procesů.

2.1. Přehled keramické technologie

Výroba dílů z technické keramiky je založena na technologickém postupu, který se skládá obecně z pěti kroků. (Postup výroby samotného keramického prášku neuvádím. Podrobné informace jsou k nalezení v [1].)

- 1. Úprava práškového materiálu**
- 2. Tvarování keramického polotovaru**
- 3. Sušení resp. odstraňování pojiva**
- 4. Vysokoteplotní zpracování – slinování**
- 5. Opracování slinutého keramického dílu – broušení, leštění**

2.1.1. Úprava práškového materiálu

Úprava práškového materiálu spočívá v optimalizaci velikosti a tvaru keramických částic a také v distribuci jednotlivých velikostí částic pro danou aplikaci. Každá aplikace klade na složení keramického prášku odlišné požadavky. Při výběru vhodného složení prášku se postupuje převážně experimentálně.

2.1.2. Tvarování keramického polotovaru

Tvarování keramického polotovaru zahrnuje celou řadu tvarovacích metod. Tyto metody lze rozdělit do čtyř skupin.

- Suché tvarování
- Mokré tvarování
- Plastické tvarování
- Tvarování bez forem

Suché tvarování

Suché tvarování je tvarování sypkého prášku pod tlakem. Keramický prášek umístěný ve formě a obohacený o vhodná pojiva a mazivo je stlačován jednoosým nebo isostatickým lisem. Výsledkem je dobrá manipulační pevnost polotovaru. Nevýhoda této metody spočívá v omezení tvaru. Jednoosým lisováním lze připravit pouze ploché výrobky. U isostatického lisování se zase objevují problémy s dodržáním přesných tvarů výrobku.

Mokrý tvarování

Na rozdíl od suchého tvarování, při mokrému tvarování jsou keramické částice rozptýleny v kapalině. Vzniklá keramická břečka se za pokojové teploty odlévá do formy nebo na pás. Po odstranění kapaliny zbudou ve formě, resp. na pásu, pouze keramické částice a pojivo.

Tento postup, mimo jiné, umožňuje rozrušení práškových aglomerátů pomocí mletí nebo ultrazvuku nebo jejich úplné odstranění pomocí filtrace nebo sedimentace. Proto je možné minimalizovat velikost defektů a získat optimální uspořádání keramických částic a homogenní mikrostrukturu polotovaru [2].

Existuje velké množství variací tohoto procesu. Jejich použití je dáno např. viskozitou suspenze, formou, apod. [1].

Metoda suspenzního lití (slip casting) je nejpoužívanější metodou mokrého tvarování. Keramické částice jsou rozptýleny ve vodě a vzniklá břečka se odlévá do porózní sádrové formy. Kapalina je póry odváděna pryč z formy. I zde existuje celá řada možností odlévání jako odlévání ve vakuu, pod tlakem, odstředování, atd., v závislosti na složitosti vyráběné součásti a dalších faktorech.

Další z postupů mokrého tvarování se nazývají *metody přímé konsolidace*. Jednou z hlavních výhod těchto metod oproti metodě suspenzního lití je vyšší homogenita keramického prášku. Princip metody spočívá v transformaci tekuté suspenze do tuhého tělesa bez odstranění kapalného média, což umožňuje použití neporózních forem a to je značná nejen ekonomická výhoda [3].

Tape casting je metoda mokrého tvarování speciálně vyvinutá pro výrobu tenkých keramických plátek ve velkém množství a za nízkou cenu, které jsou využívány v elektronice, například pro výrobu dielektrik do kondenzátorů.

Plastické tvarování

Plastické tvarování zahrnuje výrobu keramických částí ze směsi prášku a přísad, která je deformovatelná pod tlakem. Aby bylo docíleno odpovídající plasticity potřebné pro formování, je potřeba dodat 25 – 50 obj. % organických přísad [1].

Problémy, na které můžeme při použití této metody narazit souvisejí s odstraňováním organického pojiva. Mohou se objevovat praskliny spojené se smrštěním při sušení, dochází k tvorbě vad a dalším problémům s odstraňováním organického pojiva.

Mezi klíčové metody plastického tvarování patří zejména vytlačování a injekční vstřikování. Méně používané jsou pak metody válcování a lisování.

Vytlačování je metoda hojně využívaná pro výrobu pecního příslušenství, cihel, izolátorů, trubek, kachlíček, atp. Proces vytlačování spočívá v silovém působení na vysoce viskózní, těstovitě plastickou směs keramického prášku a přísad a její následné protlačení tvarovací tryskou. I zde narážíme na problémy spojené se sušením jako je pokřivení, praskání apod. [1].

Injekční vstřikování je založeno na podobném principu jako vytlačování. Materiál pro injekční vstřikování se skládá ze směsi keramického prášku s termoplastickým polymerem. Směs je ohřátá na teplotu, při které má polymer dostatečně nízkou viskozitu, aby mohl téct pod tlakem, a je vstříknuta do uzavřené formy. Následuje stlačení směsi a ochlazení. Po ochlazení se část může jednoduše z formy vyjmout. Mezi nejvážnější úskalí této metody patří problémy spojené s vyplněním forem složitějších tvarů. Při vstřikování do tvarově složitějších forem může docházet k nedokonalému vyplnění a tím k výrobě nevyhovující součásti. Často se také setkáváme s viditelnými studenými spoji, které vznikají nedokonalým spojením směsi ve formě. Častý je i výskyt defektů spojený s tuhnutím směsi [1].

Lisování a válcování jsou metody založené na aplikaci tlaku. Lisování je analogické ke kování. Plastizovaná směs je umístěna do formy mezi berany a zmáčknuta jednoosým lisem tak, že se výplň vytvaruje do tvaru formy. V případě válcování je plastizovaná směs protlačena mezi opačně rotujícími válci. Výsledkem jsou pláty požadované tloušťky [1].

Tvarování bez forem

Za pomoci CAD systému je vytvořen 3D počítačový model součásti, který je následně virtuálně rozřezán na tenké plátky. Tyto plátky jsou dále zpracovávány počítačově řízeným strojem, který vyrábí součást. Pro vytváření součásti se používá mnoho různých postupů. Pro většinu těchto postupů platí, že keramické částice v suspenzi jsou vázány polymerními pojivy. Touto metodou lze připravovat velmi složité keramické výrobky [3].

2.1.3. Sušení resp. odstraňování pojiva

Jedním z hlavních problémů spojených s výrobou keramických dílů je sušení polotovaru, popř. odstraňování pojiva z něj. Kapalina, případně pojivo, musejí být z keramického těla kompletně odstraněny ještě před vysokoteplotním slinováním. Po vysušení jsou keramické částice navzájem udržovány díky sekundárním meziatomovým vazebným silám, a proto po odstranění pojiva nedochází k rozpadu součásti.

Snadnost, s jakou lze kapalné médium odstranit záleží na několika faktorech: [1]

- a. množství pórů
- b. velikosti propojených pórových kanálů
- c. tlaku páry nad kapalinou
- d. tloušťce keramického tělesa

Většina defektů na keramických výrobcích má původ právě v sušení či odstraňování pojiva. Tyto defekty jsou spojeny se smrštěním keramických polotovarů. Změna objemu může narušit soudržnost částic a výrobek může popraskat. Proto je důležité věnovat sušení či odstraňování pojiva z keramických polotovarů velkou pozornost. Důležité je také zajistit, aby sušení probíhalo v odpovídajícím prostředí. Nečistoty kontaminující sušící se keramický polotovar mohou působit jako koncentrátoři napětí a rovněž mohou způsobovat trhliny.

2.1.4. Vysokoteplotní zpracování - slinování

Slinování je vysokoteplotní proces, při němž dochází ke zhutnění keramických dílů díky odstraňování pórů mezi částicemi keramického prášku. Slinování se vyznačuje změnou, resp. zmenšením objemu slinované části. Díky vysoké teplotě dochází k růstu velkých zrn na úkor

malých. Podle [1] se uplatňuje difúzní mechanismus transportu hmoty. Z energetického hlediska se růst zrn uskutečňuje na základě přirozené snahy materiálu o snižování celkové energie. Velikost výsledných zrn je při slinování silně závislá na teplotě slinování a čase, tedy výdrži na určité teplotě. Čím vyšší teplota slinování a výdrž na této teplotě jsou, tím hrubší je výsledná struktura. Snahou je většinou získat jemnozrnnou strukturu s co nejmenším podílem pórů.

2.1.5. Opracování slinutého keramického dílu – broušení, leštění

Některé keramické díly mohou být opracovány ještě před slinováním, kdy je možné je brousit a leštit bez větších problémů. Jsou-li ale kladeny vysoké nároky na tvarovou přesnost a povrchovou úpravu výrobku, není jiná možnost, než přistoupit k opracování součásti až po slinování. To s sebou přináší značné komplikace. Na rozdíl od keramického polotovaru, je opracování slinutého dílu mnohem náročnější, což se projeví i na ceně výrobku.

Zmíněná náročnost spočívá ve vysoké tvrdosti a křehkosti slinuté součásti. Proto opracování musí být prováděno opatrně, aby se předešlo zlomení součásti. Nástroj na opracování musí mít větší tvrdost než opracovávaná součást a současně nesmí příliš zatěžovat její povrch.

Keramický materiál může být odstraňován také tepelně nebo chemicky.

2.2. Stabilizace suspenzí

Stabilizací suspenze se rozumí zabránění keramickým částicím se k sobě přibližovat tak, aby mohly aglomerovat. Aglomeraci keramických částic mají na svědomí Van der Waalsovy síly, které při koloidních velikostech keramických částic (alespoň jeden rozměr je $10^{-3} - 1 \mu\text{m}$ [4]) již silně ovlivňují jejich chování. Shluky keramických částic (aglomeráty) způsobují ve struktuře suspenze heterogenitu. V [1] jsou uvedeny možnosti zabránění vzniku aglomerátů. Práce [1] rovněž uvádí, že disperze a flokulace (koagulace) keramických částic v kapalném médiu jsou silně ovlivňovány elektrickým potenciálem na povrchu částice, adsorbovanými ionty a distribucí iontů v kapalině obklopující částici. K zabránění koagulaci částic se obvykle využívá tří přístupů.

1. elektrostatická stabilizace
2. stérická stabilizace
3. elektrostérická stabilizace

2.2.1. Elektrostatická stabilizace

Stabilizace suspenze na principu elektrostatického odpuzování spočívá ve vytvoření nábojů stejné polaritě na všech částicích. Tak, jak se náboje odpuzují, tak se také keramické částice v suspenzi vzájemně odpuzují působením elektrostatických sil. Čím vyšší je elektrický náboj na povrchu částice, tím lepší je stupeň disperze a menší aglomerace.

Náboj na povrchu částice je řízen pH kapalného média a chemickými přísadami (aditivy), které poskytují ionty pro absorpci na povrchu částic. Obr. 1 znázorňuje princip elektrostatického odpuzování.

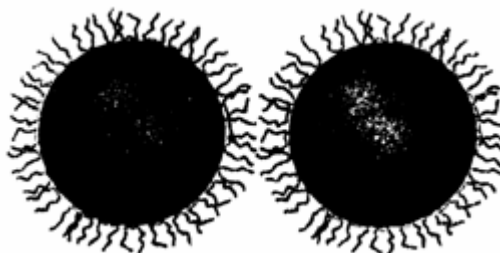


Obr. 1 Princip elektrostatického odpuzování

Al_2O_3 prášek může být dispergován ve vodě přidáním buď kyseliny k dosažení nižšího pH nebo zásady k dosažení vyššího pH [1].

2.2.2. Stérická stabilizace

Tento způsob stabilizace suspenze představuje přidávání organických molekul řetězové struktury, které jsou adsorbovány na povrch keramických částic a vytvářejí tak jakési organické nárazníky okolo každé částice [1]. Jeden konec řetězce je ukotven ke keramické částici a má omezenou rozpustnost v rozpouštědle. Druhý konec trčí ven z částice a je rozpustný v rozpouštědle. Tyto řetězce vytvářejí mechanické bariéry, které zabraňují aglomeraci. Obr. 2 znázorňuje princip stérické stabilizace.



Obr. 2 Princip sterické stabilizace

2.2.3. Elektrostérická stabilizace

Aditivum, nazývané v tomto případě jako polyelektrolyt [4], použité pro stabilizaci suspenze může poskytovat jak elektrostatickou, tak i stérickou stabilizaci [5]. Podle [6], adsorbce těchto aditiv je silně ovlivňována chemickými a fyzikálními vlastnostmi povrchu částic a rozpouštěcím médiem. Adsorpční chování a konformace polyelektrolytu mohou být pro danou soustavu upraveny dle potřeby pomocí regulace pH a koncentrace iontů v rozpouštědle.

2.3. Metody přímé konsolidace

Tyto metody jsou založené na přímé transformaci keramické břečky do tuhého tělesa bez potřeby odstraňování kapalného média.

nalítí suspenze $\xrightarrow[\text{koagulace}]{\text{gelace}}$ tuhnutí \rightarrow ztuhnutí \rightarrow tuhé těleso

Gelací se označuje přeměna z kapalného do tuhého stavu, která nevyžaduje odstraňování kapaliny. Během tohoto procesu některé složky v suspenzi prodělávají růst (např. monomery nebo lineární polymery → polymerní síť nebo koloidní částice → agregované shluky částic) [4].

Zpevnění keramického dílu lze dosáhnout pomocí dvou přístupů. Tyto přístupy závisejí na fyzikálním nebo chemickém přístupu k vyvolání gelace v koncentrovaných koloidních suspenzích (objemový podíl prášku v suspenzi $\geq 0,5$) [4].

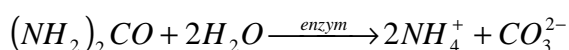
1. Gelace na základě fyzikálních vazeb mezi keramickými částicemi
2. Gelace na základě chemických reakcí aditiv

2.3.1. Zpevnění keramického dílu gelací na základě fyzikálních vazeb mezi keramickými částicemi

Reologické vlastnosti suspenzí, tedy změna stavu suspenze z kapalného stavu s rozdispergovanými keramickými částicemi do tuhého stavu s koagulovanými keramickými částicemi, můžeme změnit jednoduše posunováním pH směrem k izoelektrickému bodu keramických prášků nebo zvyšováním obsahu solí a tím zvyšování iontové síly soustavy [3].

Lití s přímou koagulací (Direct Coagulation Casting – DCC) je jednou z nejpoužívanějších takovýchto metod. Princip metody spočívá v koagulaci elektrostaticky dispergovaných keramických částic v keramické břečce. Toho je dosahováno narušováním elektrostatické stability soustavy změnou pH nebo iontové síly soustavy pomocí enzymaticky katalyzovaných reakcí. Hlavní nevýhodou tohoto přístupu je nízká pevnost keramického polotovaru zapříčiněná absencí jakýchkoliv organických pojiv. Proto narážíme na problémy s manipulací a opracováním keramického polotovaru. Další nevýhodou jsou dlouhé koagulační časy [7].

Příklad enzymaticky katalyzované reakce pro změnu pH suspenze:



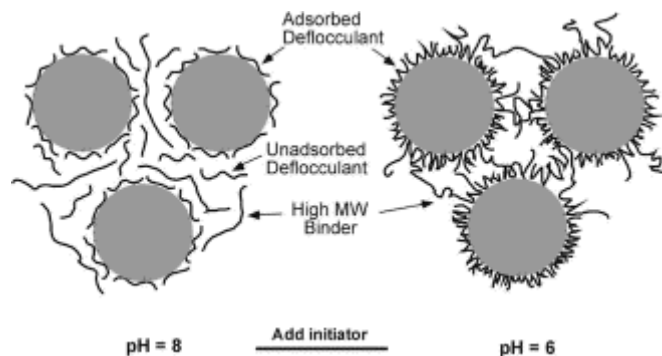
Hlavními výhodami konsolidačních postupů založených na základě fyzikálních vazeb mezi keramickými částicemi je použití finančně nenáročných forem, přeskočení žhacího procesu pro minimální množství organických složek. Slabou stránku tohoto procesu představuje nízká manipulační pevnost, kterou lze částečně odstranit přidáním menšího množství polymerních pojiv (0.5 – 2 obj.%) [3].

2.3.2. Zpevnění keramického dílu na základě chemických reakcí aditiv vytvářejících gel

Na gelaci aditiv založené odlévací metody pracují na principu řízeného přechodu z tekuté keramické břečky do polotuhého stavu, zatímco břečka zůstává po celou dobu procesu ve formě [7]. Výhody těchto metod jsou následující: nízko-viskózní břečka se snadno vytvaruje dle formy, nízký obsah pojiva, které může být jednoduše vypáleno, množství použitelných materiálů na formu, gelace nastává bez odstranění kapaliny, takže se neobjevuje migrace pojiva, celkové výrobní náklady jsou relativně nízké, jelikož technologie nevyžaduje použití žádných speciálních zařízení.

Základní princip tohoto přístupu spočívá ve vybuzení polymerů (nebo monomerů reagujících tak, aby vznikly polymery) tak, aby vytvořily trojrozměrné tuhé síťoví, které uzamkne keramické částice v suspenzi a znemožňuje jim pohyb. Tento stav suspenze zabraňuje vzniku aglomerátů v průběhu sušení [2].

Binder Coagulation Casting (BCC) je moderní tvarovací metoda. Mechanismus, kterým se gelace uskutečňuje, je koagulace dispergovaných keramických částic působením molekul pojiva s vysokou molekulovou hmotností. Keramické částice jsou pohlcovány (adsorbovány) molekulami pojiva. Tak, jak se mění pH systému, mění se i struktura polymerního řetězce a tím i míra pohlcení [7]. Obr. 3 znázorňuje mechanismus koagulace.



Obr. 3 Mechanismus koagulace pro metodu BCC

Metoda gelového lití (Gel Casting) je založena na polymeraci monomerů in situ v keramické suspenzi za vzniku pevné gelové struktury. Gelace nastává po přidání iniciátoru, který iniciuje polymeraci monomerů [7].

V případě *metody AIM (aqueous injection molding)* je koncentrovaná keramická suspenze připravena v kapalném médiu na bázi agarózy (polysacharid). Při odlévání do formy prodělává soustava teplotně vyvolanou gelaci ($T_{\text{gelace}} = 37^{\circ}\text{C}$) díky změně podmínek v rozpustnosti agarózy v roztoku. AIM proces je kompatibilní s vybavením pro injekční vstřikování a vytváří komponenty, které mohou být dále zpracovávány. Narozdíl od tradičního injekčního vstřikování, výrobky připravené metodou AIM obsahují relativně malé množství pojiva (~ 10 obj.% nebo méně) [8].

Ve srovnání s gely původem na bázi fyzikálních vazeb, gely vytvořené chemickou cestou obvykle vyžadují vyšší množství organické složky, a proto je nutné zařadit do výrobního procesu i žíhání, tedy proces vypálení organické složky. Na druhou stranu mají tyto gely vyšší manipulační pevnost v surovém stavu. Dalším významným rozdílem je nevratnost chemicky vyvolané gelace, která je způsobená vytvořením kovalentních vazeb mezi molekulami [3].

2.4. Metoda gelového lití - gelcasting

Metoda gelového lití je jednou z metod přímé konsolidace. Původní koncept pro gelové lití, jak uvádí Golibersuch [9], byl vypracován již v 60. letech 20. století. Kovové částice v suspenzi byly tehdy poprvé tvarovány polymerací monomerů. Aplikace pro keramiku byly poprvé popsány v práci [10] v 90. letech 20. století.

Tento velmi atraktivní tvarovací proces slouží v současné době pro výrobu vysoce kvalitních a tvarově složitých keramických dílů [11]. Není limitován použitím žádného

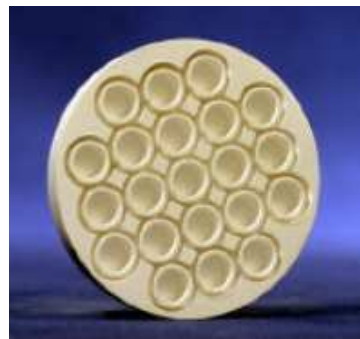
konkrétního keramického prášku; veškeré přísady použité v procesu jsou organického původu, a nezanechávají žádné nežádoucí nečistoty ve slinutých výrobcích. V [12] je uvedeno, že výraznými výhodami této metody oproti tradičním keramickým tvarovacím procesům jako jsou lisování za sucha, suspenzní lití a injekční vstřikování jsou odlévání tvarově velmi přesných výrobků a vysoká pevnost polotovaru (keramického tělesa před slinutím), která umožňuje dobré opracování bez poškození. V [12] se dále uvádí, že pevnost v ohybu keramických polotovarů vyrobených metodou gelového lití je 14 až 22-násobně vyšší než u polotovarů připravených metodami lisování za sucha, respektive suspenzním litím!

Polotovar zpravidla obsahuje pouze malé množství strukturních nehomogenit, [13]. Dalším významným pozitivem je nízký podíl organických přísad. Proto je možné připravovat i složitější keramické součásti se sníženým rizikem vzniku trhlin při odstraňování pojiva.

V nedávné době se odborníkům zabývajícím se touto problematikou podařilo připravit keramické výrobky s různým složením za použití většiny běžně používaných keramických prášků jako jsou Al_2O_3 , AlN , apod. [14]. Z tohoto pohledu je tato metoda velice pokroková. Navíc, je velice vhodná pro zvláště složité tvary, u kterých se objevují oblasti s velmi tenkými stěnami a současně oblasti s tlustými stěnami. Pečlivě připravená keramika, metodou gelového lití, vykazuje v tomto směru homogenitu v celém objemu součásti, což je pro většinu ostatních tvarovacích metod téměř nemyslitelné. V práci [14] je uvedeno, že metodou gelového lití byly vyrobeny díly s oblastmi tenkými až 0,2 mm a současně i tyče s průměrem až 4 palce (10,16 cm). Obr. 4 ukazuje několik součástí vyrobených touto metodou



(A)



(B)



(C)



(D)

Obr. 4 (A) kryt z Al_2O_3 (20 cm průměr základny, 60 cm vysoký), (B) tavící kelímek (6 cm v průměru), (C, D) rotory turbín [14]

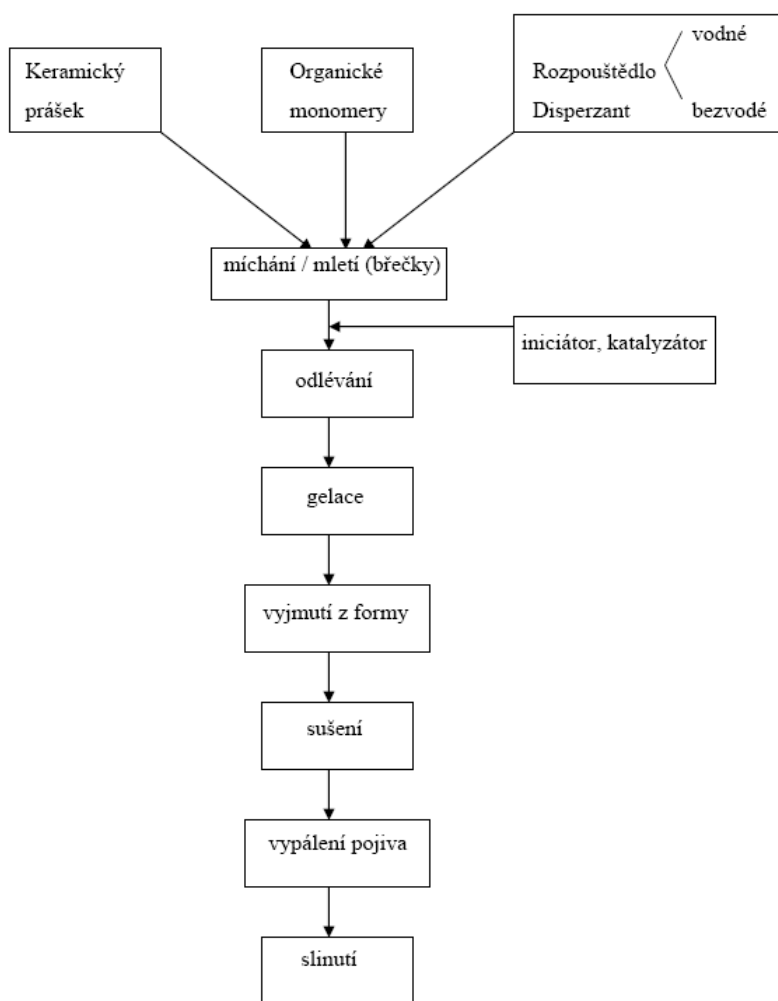
Metoda gelového lití byla s úspěchem použita pro výrobu součástí, jejichž hmotnost se pohybovala v rozmezí od méně než 1 g až po více než 6 kg [14]!

Stejně jako u ostatních metod přímé konsolidace i v případě použití této metody je nutné dbát na pečlivost, se kterou výrobky připravujeme. Seběmenší nečistota může vést ke vzniku nehomogenit a tím i k potenciální možnosti vzniku trhlin v těchto místech.

V současné době se pracuje na automatizaci tohoto procesu. Pro svou jednoduchost je velkým lákadlem pro průmyslové partnery [13].

2.4.1. Princip výroby keramických součástí metodou gelového lití

Vývojový diagram výrobního procesu metodou gelového lití je znázorněn na obr. 5.



Obr. 5 Obecný vývojový diagram procesu gelového lití [15]

Jak je patrné z diagramu, pro přípravu keramických dílů metodou gelového lití je zapotřebí těchto složek: keramický prášek, organické monomery, iniciátor pro polymeraci, katalyzátor, disperzant a rozpouštědlo.

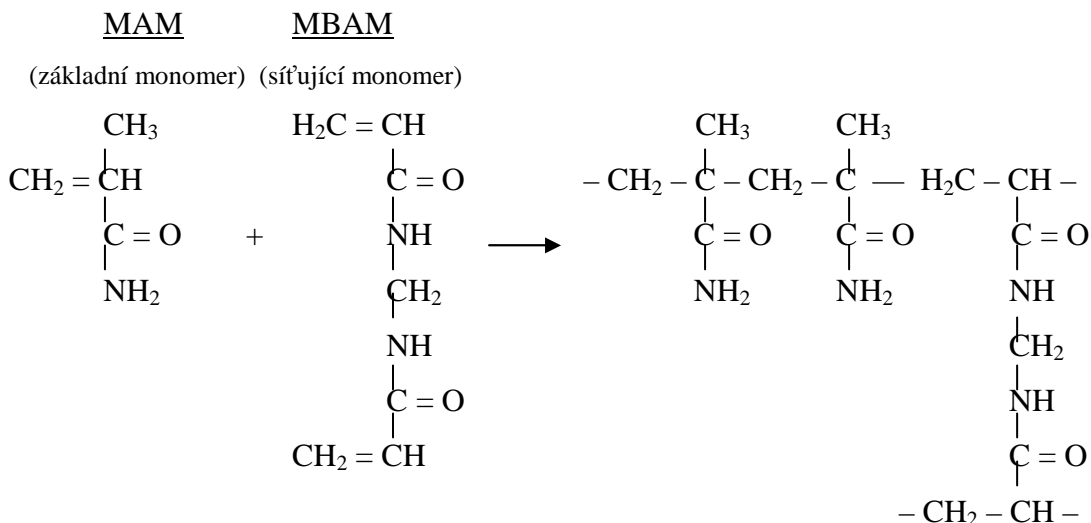
Koncentrovaná suspenze keramického prášku v roztoku organických monomerů je nalita do formy, kde dochází k polymeraci monomerů a vzniku keramického dílu, které má tvar dutiny formy [13].

2.4.2. Detailní popis jevů doprovázejících gelaci

Keramická suspenze obsahující keramický prášek, rozpouštědlo, disperzant, organické monomery (2 typy)* a katalyzátor s iniciátorem je vlévána nebo vstřikována do formy. Po chvíli dochází k chemické reakci. Iniciátor obsahující volné radikály [13] reaguje s přítomnými monomery. Touto reakcí dochází k transferu volných radikálů. Následuje radikálová polymerace monomerů za vzniku jedné velké makromolekuly tvořící síťoví. V tomto síťoví jsou polapena zrníčka keramického prášku. Vznikne tak tuhý gel. Časový průběh gelace je závislý na mnoha faktorech (koncentrace monomerů, iniciátoru, teplotě). K dosažení ideálních podmínek pro gelaci je zapotřebí optimalizovat parametry procesu, které gelaci ovlivňují. Jsou to zejména složení monomerního roztoku, množství iniciátoru a katalyzátoru a teplota [10,15].

*Základní monomer má jednu dvojnou vazbu a pokud polymeruje sám, vytváří lineární polymer. Druhý monomer je síťující monomer, který má nejméně 2 dvojně vazby. Když polymerují spolu, vytvářejí polymerní síťoví – gel [13].

Schema polymerace



2.4.3. Složení monomerního roztoku

Optimálním složením monomerního roztoku se zabývala a dodnes zabývá řada vědeckých pracovišť. Nejenom celkový poměr monomerů vůči rozpouštědlu, ale také poměr mezi jednotlivými typy monomerů je zásadní z hlediska dalšího zpracování. Není nutno zdůrazňovat, že na paletě použitelnosti je zastoupeno i mnoho různých monomerů s různými vlastnostmi. Výběr monomerní soustavy a iniciátoru závisí na několika faktorech [14]. Mezi tyto faktory patří tuhost, houževnatost a pevnost gelu, pevnost za mokra, pevnost za sucha, opracovatelnost, teplota reakce a cena. V [14] je uvedeno, že se osvědčily dva systémy, které

jsou použitelné pro široký rozsah keramických materiálů. Tyto systémy jsou methakrylamid (MAM) – methylenbisakrylamid (MBAM) a MAM – poly(ethylenglykoldimethakrylát) (PEGDMA). MAM – MBAM roztoky jsou obvykle připravovány v rozmezích koncentrace 12 – 20 obj. % a v poměrech MAM ku MBAM mezi 2:1 a 6:1. MAM ku PEGDMA roztoky jsou běžně připravovány také v rozmezí od 12 do 20 obj.%. Jejich vzájemný poměr však bývá obvykle mezi 1:1 a 3:1. Poměr 3:1 u MAM – PEGDMA je podobný v hustotě síťování s poměrem 6:1 u MAM – MBAM. To je dáno vyšší molekulovou hmotností PEGDMA. Obecně platí, že pevnost gelu hotového výrobku roste s rostoucí koncentrací monomeru v roztoku a s rostoucím poměrem síťujícího monomeru ku základnímu monomeru [14].

Autoři práce [14] rovněž vyhodnocují závěry svého výzkumu týkající se vlivu katalyzátoru a iniciátoru na průběh gelace. Dávají do souvislosti množství iniciátoru a katalyzátoru a teplotu potřebnou pro gelaci. Uvádějí, že gelace může proběhnout za pokojové teploty, pokud je přidáno větší množství iniciátoru a katalyzátoru než v případě uskutečnění gelace za vyšší teploty (50°C). Upozorňují však, že časový interval mezi přidáním iniciátoru a katalyzátoru a vlastní gelací se zkracuje s rostoucí koncentrací iniciátoru a katalyzátoru. Rychlost gelace roste výrazně s teplotou a koncentrací iniciátoru. Množství iniciátoru potřebného k nastartování gelace závisí na konkrétním základním a síťovacím monomeru, konkrétním iniciátoru a katalyzátoru a teplotě, při jaké reakce probíhá. Iniciace reakce pouze za použití iniciátoru by probíhala velmi pomalu, proto se přidává katalyzátor, který výrazně zvyšuje rychlost iniciace reakce. Autoři dále podotýkají, že na množství potřebného iniciátoru má výrazný vliv i typ keramického prášku.

2.4.4. Prostředí pro gelaci

Prostředím pro gelaci se zabývá práce [12]. Zaměřuje se na vliv prostředí pro gelaci na chování Al_2O_3 keramiky. Z této práce vyplývá, že atmosféra obsahující kyslík, např. vzduch, je pro průběh gelace nevhodná. Důvodem je nedokonalé zgelování v povrchových oblastech, tedy v oblastech styku gelu s prostředím, což vede k odlupování a oprýskání povrchu takto vyrobených součástí. Na vině je především kyslík, který brání polymeraci [16,17]. Tento problém může být odstraněn použitím inertní atmosféry (např. N_2).

Klíčem ke zvládnutí této technonogie je tedy použití organických monomerů, které mohou být polymerovány a vytvořit tak pevné polymerní síťoví, které společně s rozpouštědlem a keramickým práškem tvoří gelový keramický polotovar. Nejrozšířenějším používaným rozpouštědlem je voda, avšak existují i organická rozpouštědla. Z tohoto pohledu rozdělujeme procesy na „aqueous gelcasting“, v případě, že rozpouštědlem je voda, a „nonaqueous gelcastnig“, v případě, že rozpouštědlo je organického původu.

2.4.5. Voda jako rozpouštědlo

Voda jako rozpouštědlo se vyznačuje nízkou viskozitou, což po přidání keramického prášku a vhodného disperzantu vede k vysoce tekuté suspenzi. Navíc usnadňuje proces sušení a předchází množství problémů spojených s životním prostředím při likvidaci zbytků organických roztoků [15]. To vše a mnoho dalších pozitiv staví vodu jako rozpouštědlo na první místo v používání při výrobě součástí metodou gelového lití.

Nejpoužívanějšími monomery při práci s vodou jako rozpouštědlem jsou monomery na bázi akrylamidu. Ten má oproti svému předchůdci, akrylátu, několik podstatných výhod. Největší

z nich je ta, že se do vody již nemusejí přidávat žádná aditiva, a tak čistá voda funguje jako rozpouštědlo.

Nejvíce používané monomery na bázi akrylamidu jsou **MAM**, **MBAM** a **PEGDMA**. Poslední dva zmiňované vytváří příčné řetězce a jsou proto označovány jako tzv. „crosslinkers“. Nejčastěji používaným iniciátorem reakcí je peroxodisíran amonný – **APS**. Tetramethylethyldiamin – **TEMED** je hojně používaným katalyzátorem.

2.4.6. Rozpouštědlo organického původu

Výrobní proces s použitím rozpouštědla organického původu je velmi podobný zpracování, kde je jako rozpouštědla použito vody. Je zde ale několik odlišností.

V případě použití organického rozpouštědla musíme brát v úvahu některé další vlastnosti, které musí organické rozpouštědlo mít. Mezi ně patří například nízký tlak nasycené páry při teplotě sítování a relativně nízká viskozita. Potenciální zástupce zahrnují následující třídy rozpouštědel: ftalátové estery, dvojsytné estery, petrolejová rozpouštědla s vysokým bodem varu, alkoholy s dlouhými řetězci a pyrolidy.

Výběr disperzantu musí být takový, aby byl vhodný pro kombinaci rozpouštědla a monomerů. Přítomnost monomerů modifikuje vlastnosti rozpouštědla, a proto ovlivňuje i to, jak disperzant interaguje se systémem keramický prášek-rozpouštědlo-monomer. Výběr rozpouštědla tedy není jednoduchý úkol. Navíc disperzant může negativně reagovat se systémem iniciátor-monomer, což může vést buď k urychlené nebo zbržděné polymeraci [15].

2.4.7. Reologie keramické břečky pro metodu gelového lití

Podle [13] je důležité mít pokud možno co nejvyšší obsah keramického prášku v suspenzi. Po splnění této podmínky pak můžeme očekávat přijatelné výsledné vlastnosti výrobku a dobrou pevnost polotovaru. Navíc vysoký obsah keramických částic omezuje smrštění a deformaci součásti při sušení a zvyšuje konečnou hustotu po slinování. Se zvyšováním koncentrace keramického prášku v suspenzi se zvyšuje i viskozita suspenze. Je důležité, aby koncentrace prášku nedosáhla takové hranice, kdy by se suspenze stala natolik viskózní, že by ji již nebylo možné nalít do formy. Autoři práce [13] uvádějí, že obsah prášku v suspenzi by měl být minimálně 50 obj. %.

2.4.8. Sušení, resp. odstraňování pojiva

Dříve než může být keramický díl slinován, je nutné, aby keramická součástka podstoupila proces sušení a odstranění organického pojiva [13]. Při sušení keramického polotovaru vyrobeného metodou gelového lití narážíme na mnohá úskalí. Největším problémem je zaručení rovnoměrného sušení v celém objemu součásti. Pro tvarově složité součásti je to zvláště nelehký úkol. Obecně platí, že abychom předešli deformaci a praskání keramického polotovaru v průběhu sušení, je nejlepší keramický polotovar sušit velmi pomalu za pokojové teploty a za vysoké relativní vlhkosti [15].

Studie v oblasti sušení ukázaly, že vlhkost prostředí, v němž probíhá sušení je dominantním faktorem. Autoři [13] uvádějí, že smršťování polotovaru se zastavilo brzo po započatí sušení, v době, kdy došlo ke kontaktu částic. Proto doporučují součást sušit, do doby kontaktu částic, při relativní vlhkosti > 90 %. Potom je možné rychlost sušení zvýšit buď zvýšením teploty nebo snížením relativní vlhkosti bez většího rizika vzniku trhlin.

Jednou z výhod metody gelového lití je malé množství polymeru, který zůstává v keramickém polotovaru po sušení. Vysušená součást obsahuje 2-6 obj.% polymeru [14], což je ve srovnání s metodou injekčního vstřikování výrazně méně [10]. Termogravimetrická analýza (TGA) ukazuje, že k oxidaci akrylamidových pojiv dochází při teplotě 220°C. Většina organických pojiv je odstraněna při teplotě kolem 520°C [10]. Kompletní odstranění organických pojiv je zaručeno až při teplotách cca 800°C, jelikož teplota pro odstranění pojiv je závislá na jejich typu a složení. Keramické částice po odstranění organické složky spolu drží díky působení sekundárních Van der Waalsových vazebných sil a popřípadě díky mírnému naslinutí zrníček. Následným slinováním dochází ke zhutnění keramického těla.

2.4.9. Formy pro gelaci

Výběr formy pro gelové lití je zásadní pro úspěšné zvládnutí této technologie [14]. Podle [13], formy pro metodu gelového lití mohou být vyráběny z mnoha různých materiálů (kovy, sklo, vosk, plasty), což je podstatná výhoda oproti jiným tvarovacím procesům. Formy složitějšího tvaru je tedy možné vyrábět z levných materiálů. Jak uvádí [14], mezi nejpoužívanější materiály pro výrobu forem patří hliník, sklo, PVC, PS (polystyren) a PE.

Hliník – jednou z výhod použití hliníku na formy je jeho snadné tvarování do přesných tolerancí. Silně eloxovaná vrstva hliníku zajišťuje otěruvzdorný povrch a snadnější vyjmutí polotovaru z formy než samotný hliník.

Sklo – sklo je náročné vytvarovat do složitějších tvarů, proto se jako forma využívá pouze v podobě trubiček nebo plochých forem. Polotovary lze bez problémů ze skleněné formy vyjmout, což je jeho velká výhoda.

PVC – je hojně využíváno pro výrobu tyčí, trubek a prstenců. PVC se vyznačuje utvářením tenké nezglouvané vrstvičky v oblasti styku suspenze a formy. Tato nezglouvaná vrstvička, která se chová jako lubrikant, se využívá pro snazší vyjmutí polotovaru z formy.

PE a PS – jsou používány pro laboratorní účely pro výrobu testovacích vzorků. Podobně jako PVC i PE a PS mají tendenci k vytvoření tenké nezglouvané vrstvy v oblasti kontaktu stěny formy s polymerem obsaženým v suspenzi.

Pro speciální tvarovací postupy se používá mnoho dalších materiálů. Mezi ně patří vosky, vysoce čistý grafit, sádra a další [14].

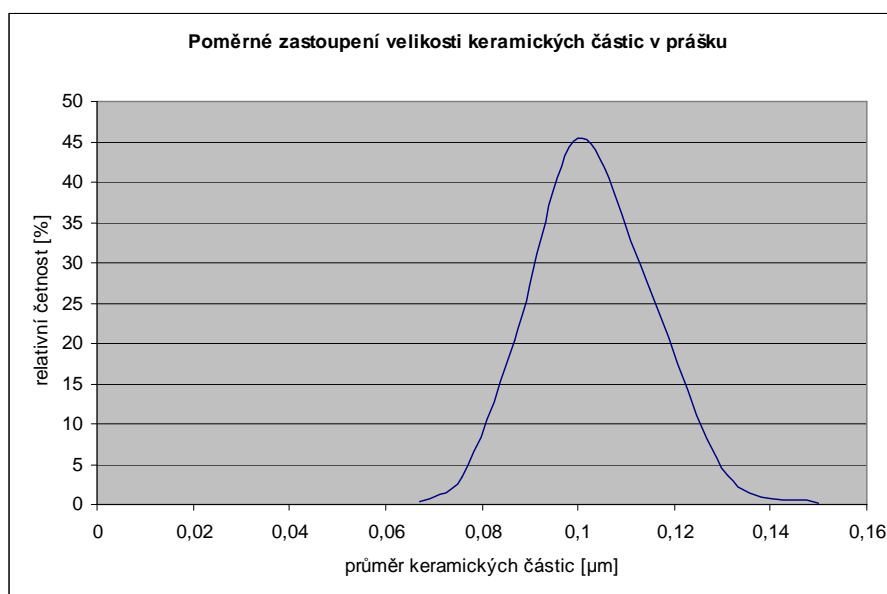
3. Cíl práce

Cílem práce bylo provést literární přehled metody gelového lití a na jeho základě optimalizovat složení suspenze oxidu hlinitého pro metodu gelového lití z hlediska koncentrace keramického prášku a poměru monomerů. Cílem práce bylo také demonstrovat možnosti metody gelového lití na přípravě rozměrných a tvarově složitých těles.

4. Experimentální část

4.1. Materiály

Pro experimenty jsme zvolili vysoce čistý keramický prášek Al_2O_3 – Taimicron TM-DAR od japonského výrobce TAIMEI CHEMICALS. Čistota prášku je $> 99,99 \%$ a měrný povrch prášku je $14,50 \text{ m}^2/\text{g}$. Na obr. 6 je znázorněn graf, který ukazuje relativní četnost velikostí keramických částic v prášku.



Obr. 6 Relativní četnost velikostí keramických částic v prášku

Z grafu je patrné, že velikosti keramických zrníček se pohybují v rozmezí od cca 70 nm do cca 150 nm. Výpočtem byla zjištěna hodnota d_{50} , tedy velikost keramické částice odpovídající 50 % kumulativní četnosti.

$$d_{50} = 94,3 \text{ nm}$$

Pro přípravu suspenzí bylo použito těchto monomerů:

základní monomer methakrylamid (MAM) s čistotou $> 98 \%$ od výrobce Fluka

síťující monomer methylenbisakrylamid (MBAM) s čistotou $> 98 \%$ (Fluka)

Používaný iniciátor:

peroxodisíran amonný (APS) s čistotou 98 % (Sigma-Aldrich)

Používaný katalyzátor:

tetramethyldiamin (TEMED) s čistotou 98 % (Fluka)

Používaný disperzant:

Dolapix CE 64 (Zschimmer & Schwarz, SRN)

4.2. Příprava keramických vzorků

4.2.1. Plnění suspenzí

Abychom dokázali optimalizovat vlastnosti keramické suspenze pro úspěšné splnění cílů naší práce, bylo nejprve zapotřebí připravit několik variant plnění suspenze keramickým práškem. Po prostudování adekvátních literárních zdrojů [10,14,18] jsme připravili 4 varianty plnění suspenzí keramickým práškem.

Varianta č. 1	40	obj. %	(72,70 hm. %)	Al ₂ O ₃ v suspenzi
Varianta č. 2	45	obj. %	(76,60 hm. %)	Al ₂ O ₃ v suspenzi
Varianta č. 3	47,5	obj. %	(78,33 hm. %)	Al ₂ O ₃ v suspenzi
Varianta č. 4	50	obj. %	(80,00 hm. %)	Al ₂ O ₃ v suspenzi

4.2.2. Složení suspenzí

Pro všechny připravované suspenze jsme použili monomery MAM (základní monomer) a MBAM (síťující monomer). Z těchto monomerů jsme nejprve připravili vodný roztok s podílem 15 hm. % MAM + MBAM a 85 hm. % voda. Připravili jsme různé varianty vzájemného poměru těchto monomerů. MAM : MBAM = 6 : 1; 4 : 1 a 2,5 : 1. Množství (hmotnost) disperzantu Dolapix CE 64 přidávaného do všech suspenzí odpovídalo 1 hm. % z hmotnosti keramického prášku přidávaného do suspenze. Jako iniciátoru reakcí bylo použito vodného roztoku APS (10 hm. % APS) s upraveným pH a s dávkováním 1,08 μ l / 1 g suspenze. Katalyzátor reakcí TEMED byl připraven jako vodný roztok TEMEDu (10 obj. % TEMEDu) s dávkováním 1,08 μ l / 1 g suspenze.

4.2.3. Postup přípravy keramické suspenze

1. Příprava vodného roztoku monomerů MAM + MBAM. Hmotnostní podíl monomerů v destilované vodě jsme zvolili 15 hm. %. Různý poměr MAM : MBAM.
2. Vypočtené množství vodného roztoku MAM + MBAM (15 hm. % monomerů) pro danou suspenzi bylo nalito do baňky.
3. Do baňky bylo pipetou přidáno předem určené množství disperzantu Dolapix CE 64.
4. Obsah baňky byl intenzivně míchán několik minut.
5. Přesné množství naváženého prášku jsme postupně nasypali do stále se míchající baňky. V momentě, kdy byl celý objem prášku v baňce, nechali jsme suspenzi míchat ještě 15 minut.
6. Suspenzi jsme na 10 min vložili do ultrazvuku, kde došlo k dispergaci částic.
7. Po vyjmutí z ultrazvuku byla suspenze míchána dalších 24 hodin.
8. Po 24 hodinách jsme ukončili míchání.

4.2.4. Odlévání suspenze

1. Do připravené suspenze jsme přidali přesné množství vodného roztoku katalyzátoru TEMED a přesné množství vodného roztoku iniciátoru APS s upraveným pH na hodnotu pH suspenze (přidáním NH_4OH).
2. Suspenzi jsme intenzivně míchali po dobu 2 minut.
3. Suspenze byla vstříknuta do forem injekční stříkačkou. Vše bylo provedeno rychle, aby gelace probíhala již ve formě. Testovací formy byly kruhového průřezu o průměrech 30 a 40 mm vyrobené z PE. Objem vstříknuté suspenze byl u formy o průměru 40 mm 9 ml a u formy s průměrem 30 mm 5 ml.

4.2.5. Gelace

1. Formy byly vloženy do dvou skleněných exikátorů a 5 minut profukovány dusíkem, abychom znemožnili působení vzduchu na vzorky. Na dně obou exikátorů bylo malé množství vody, aby nedocházelo k vysychání vzorků.
2. Po několika minutách započal gelační proces.
3. Vzorky jsme ponechali v exikátoru 24 hodin.

4.2.6. Sušení

1. Po 24 hodinách jsme vzorky vyjmuli z exikátoru a forem.
2. Vzorky jsme sušili volně na vzduchu za pokojové teploty a některé ve vodném roztoku PEGu (polyethylen glykol).
3. Pozorovali jsme úbytky hmotností v průběhu sušení.

4.2.7. Žíhání

Po 4 dnech sušení jsme vzorky umístili do muflové pece a žíhali. Pro všechny vzorky byl zvolen stejný režim žíhání.

Režim žíhání: 20 – 500 °C rychlost ohřívání byla 50°C/h
 500 – 800 °C rychlost ohřívání byla 120 °C/h
 800 °C výdrž 0 h – vypnutí pece
 Volné ochlazování až na pokojovou teplotu

Pozn. Vzorky po žíhání budeme dále označovat jako polotovary (ang. green body).

4.2.8. Opracování vzorků

Po žíhání můžeme vzorky brousit, řezat a leštit. Vzorky jsme brousili a leštili na smirkových papírech tradičním postupem.

Z několika vzorků reprezentující jednotlivé plnění suspenzí či hm. podíl MAM:MBAM jsme nařezali menší vzorky pro další experimenty – pórovitost, porozimetrie, dilatometrie. Vzorky pro měření konečné hustoty (hustoty po slinování) jsme pouze brousili a leštili.

4.2.9. Slinování

Pro všechny vzorky jsme zvolili stejný režim slinování.

Režim slinování: 100 – 800 °C rychlost ohřívání byla 10 °C/min
 800 – 1300 °C rychlost ohřívání byla 5 °C/min
 1300 °C výdrž 2 h
 1300 – 60 °C ochlazování rychlostí 10 °C/min

4.3. Metody hodnocení

4.3.1. Pórovitost a hustota vzorků

Zkoušku jsme provedli dle normovaného postupu (ČSN EN 993-1) pro měření hustoty a pórovitosti neslinutých vzorků. Touto zkouškou můžeme měřit i pórovitost u slinutých vzorků.

U vybraných vzorků bylo provedeno vícenásobné opakované měření na různých vzorcích včetně vzorků připravených z různých dávek suspenzí. Směrodatná odchylka zjištěná pro hodnoty hustoty slinutých těles byla 0,04 % t. h.

4.3.2. Porozimetrie

Zkouška porozimetrie byla provedena na rtuťovém porozimetru (Pascal 440, Porotec, Hofheim, Germany). Pomocí této zkoušky byla určena distribuce velikostí pórů ve vzorku.

4.3.3. Dilatometrie

Chování vzorků v průběhu slinování bylo pozorováno na dilatometru (L 75/50, Linseis, Selb, Germany).

Režim dilatometrického měření: 100 – 800 °C rychlost ohřívání byla 10 °C/min
 800 – 1300 °C rychlost ohřívání byla 5 °C/min
 1350 °C výdrž 1 h
 1350 – 60 °C ochlazování rychlostí 10 °C/min

5. Výsledky a diskuse

5.1. Vliv koncentrace keramických suspenzí

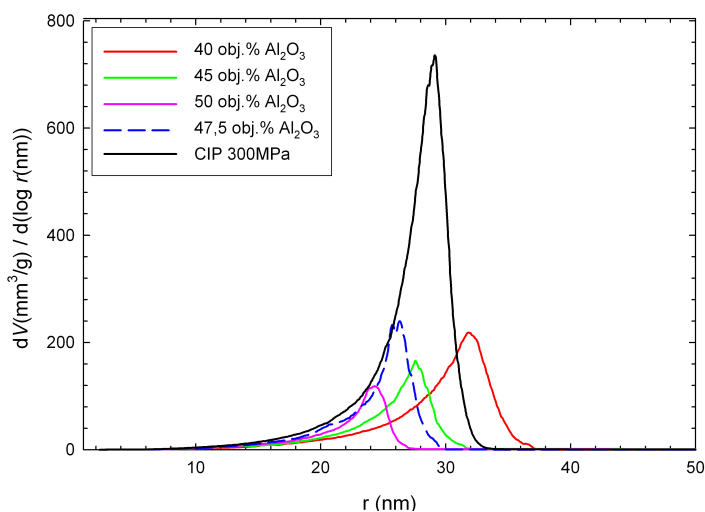
Na základě studia literatury [13,14,15,19] jsme nejprve připravili suspenze s objemovým podílem keramického prášku 40; 45; 47,5 a 50 %.

Základní suspenze jsme připravili s poměrem monomerů MAM : MBAM = 6 : 1. U těles připravených z těchto suspenzí jsme provedli měření porozimetrie, dilatometrie, pórovitosti a hustoty. Tabulka 1 zobrazuje výsledky měření porozimetrie a hustoty polotovarů a hustoty po slinutí u vzorků připravovaných metodou gelového lití a srovnává je s metodou isostatického lisování (CIP).

Tabulka 1: Hustoty polotovaru, hustoty po slinutí a velikost největšího póru, srovnání s CIP

Plnění suspenze		Rel. hustota polotovaru	Hustota po slinutí		Velikost největšího póru
			Abs. hustota	Rel. hustota	
[obj.%]	[hm.%]	[% t. h.]	[g. cm ⁻³]	[% t. h.]	[nm]
40	72,7	54,6	3,963	99,40	74,4
45	76,6	58,2	3,976	99,72	64,4
47,5	78,3	59,9	3,975	99,70	60,6
50	80,0	61,2	3,977	99,75	56,2
CIP		56,1	3,967	99,50	69,6

Graf na obr. 7 zobrazuje distribuci velikostí pórů pro jednotlivé suspenze. Z grafu lze odečíst velikosti (poloměry) největších pórů vyskytujících se ve vzorku. Naměřené velikosti největších pórů u vzorků s různým plněním suspenzí keramickým práškem jsou shrnuty v tabulce 1. Pro srovnání je v grafu též znázorněna distribuce pórů po isostatickém lisování tlakem 300 MPa. Z obr. 7 a tabulky 1 je zřejmé, že u suspenzí s plněním 45, 47,5 a 50 obj. % keramického prášku byla velikost největšího póru menší než u isostatického lisování. To je způsobeno dokonalejším uspořádáním keramických částic v suspenzi v případě metody gelového lití jako jedné z metod mokrého tvarování.



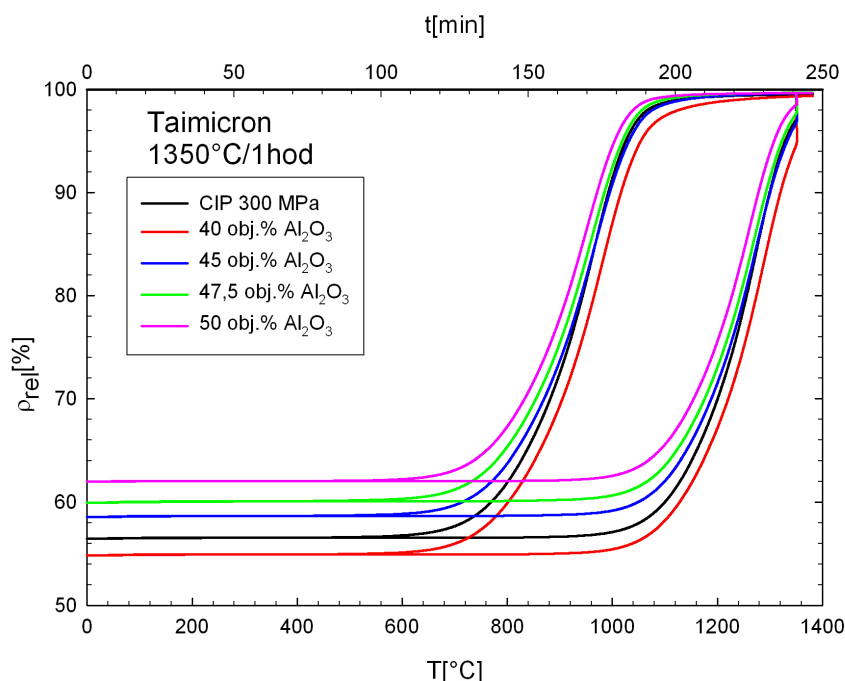
Obr. 7 Distribuce velikostí pórů pro různé plnění suspenzí

Z tabulky 1 je patrné, že čím vyšší bylo plnění suspenze, tím vyšší byla hustota keramického polotovaru, tzn., že se v polotovaru vyskytovalo méně pórů. Současně je patrné, že s rostoucím plněním suspenze keramickým práškem se zmenšovala velikost největšího póru. Jak dále ukazuje tabulka 1, množství a velikost pórů v polotovaru má rovněž vliv i na konečnou hustotu keramického dílu po slinutí. Hustota keramického výrobku po slinutí je určujícím faktorem kvality výrobku. Pro co nejlepší mechanické vlastnosti keramického výrobku jsou právě tyto hodnoty zásadní. Čím nižší je množství pórů po slinutí a čím menší je jejich velikost, tím vyšší jsou mechanické vlastnosti keramického dílu. Z prací [20,21,22] je zřejmé, že i malé póry či trhliny mají výrazný vliv na vzrůst napětí ve výrobku a tím i na zvýšení náchylnosti k prasknutí.

Graf na obr. 8 zobrazuje slinovací křivky jednotlivých suspenzí. Z grafu je patrné, že s rostoucím plněním suspenzí keramickým práškem, a tím i menším množstvím a menší velikostí pórů, klesají časy potřebné pro úplné slinování; tj. křivky se posouvají k nižším teplotám. Pro srovnání je v grafu rovněž zobrazena slinovací křivka pro vzorek vyrobený isostatickým lisováním, 300 MPa.

Všechny tyto skutečnosti vedou ke snaze minimalizovat množství a velikost přítomných pórů v polotovaru. Podle tabulky 1 se nejlépe jeví keramická suspenze s plněním 50 obj. %, která vykazuje nejvyšší relativní hustotu polotovaru a nejmenší velikost největšího póru. Tyto výsledky plně korespondují s údaji v uvedené odborné literatuře [13,14,15,19]. Hustota po slinování je však u vzorků s koncentrací keramického prášku od 45 do 50 obj. % téměř stejná (99,70 až 99,75 % t. h.) a v porovnání s metodou CIP je vyšší o 0,2 až 0,25 % t. h.

Se vzrůstajícím plněním suspenze keramickým práškem však roste i viskozita suspenze. Na tento fakt je třeba brát zřetel zvláště při odlévání keramické suspenze do formy. Naše experimenty potvrdily, že vysoká viskozita vede ke špatnému tečení suspenze, což může mít za následek nedokonalé vyplnění formy, vznik bublin a výrobu nevyhovujícího výrobku.



Obr. 8 Slinovací křivky

5.2. Vliv poměru monomerů

Dosud jsme měnili pouze plnění suspenzí keramickým práškem. Vzájemný poměr monomerů MAM : MBAM byl vždy 6 : 1. Nejlépe se jeví suspenze z hlediska množství a velikosti pórů a z hlediska konečné hustoty byla suspenze s obsahem 50 obj. % keramického prášku. Bylo by tedy logické použít tuto suspenzi a dále pracovat pouze s ní. Naším cílem byla však výroba tvarově složité součásti. To vyžadovalo použití suspenze s pokud možno co nejmenším uspořádáním částic v polotovaru, ale současně takové suspenze, která by měla dostatečně nízkou viskozitu k tomu, aby dokonale vyplnila celý objem formy. Z tohoto hlediska se nejlépe jeví suspenze s obsahem keramického prášku 47,5 obj. %. K tomuto závěru jsme došli na základě pozorování a srovnávání tekutosti a zabíhavosti jednotlivých suspenzí.

Proto byla zvolena suspenze s obsahem 47,5 obj. % keramického prášku, u které byl změněn poměr monomerů.

Pro srovnání jsou uvedeny i výsledky měření hustoty pro isostatické lisování. Tabulka 2 uvádí hustoty polotovarů a konečné hustoty pro různý poměr monomerů při stejném plnění suspenzí keramickým práškem, tedy 47,5 obj. %.

Tabulka 2: Hustoty polotovarů a konečné hustoty pro různé poměry monomerů

Poměr monomerů	Rel. hustota polotovaru	Hustota po slinutí	
		Abs. hustota	Rel. hustota
[MAM:MBAM]	[% t. h.]	[g.cm ⁻³]	[% t. h.]
6 : 1	59,9	3,975	99,70
4 : 1	58,7	3,975	99,69
2,5 : 1	57,9	3,971	99,61
CIP	56,1	3,967	99,50

Z tabulky 2 vyplývá, že nejlepší hodnoty relativní hustoty polotovaru byly dosaženy u suspenze s poměrem monomerů 6 : 1. Zatímco rozdíly v relativních hustotách polotovaru pro různý poměr monomerů byly značné (až 2 % t. h.), relativní hustoty po slinutí byly podobné. Z tabulky 2 také vyplývá, že jak relativní hustoty polotovaru, tak relativní hustoty po slinutí byly u metody gelového lití větší než u metody CIP.

Pro vlastní tvarování je ovšem velmi důležitá i pevnost a tuhost gelu. Aby se výrobek po vyjmutí z formy nezhroutil nebo nedeformoval, je důležité, aby gel byl dostatečně pevný. Na základě pozorování jsme dospěli k závěru, že čím větší je poměr síťujícího monomeru ku základnímu monomeru, tím vyšší je pevnost a tuhost gelu. Toto tvrzení se plně shoduje s údaji uvedenými v odborné literatuře [14].

Při experimentech s jednotlivými suspenzemi s různým poměrem monomerů bylo zjištěno, že zatímco suspenze s poměrem MAM : MBAM = 6 : 1 vykazovala menší pevnost a tuhost gelu po úplném zgelování, suspenze se vzájemným poměrem monomerů MAM : MBAM = 2,5 : 1 se po úplném zgelování drolila, odlupovaly se okraje apod. Suspenze s poměrem monomerů MAM : MBAM = 4 : 1 se pro náš účel jeví jako nejvíce vyhovující.

V dalších experimentech jsme pracovali pouze se suspenzí s plněním keramickým práškem 47,5 obj. % a se vzájemným poměrem MAM : MBAM = 4 : 1.

5.3. Sušení

5.3.1. Volné sušení na vzduchu

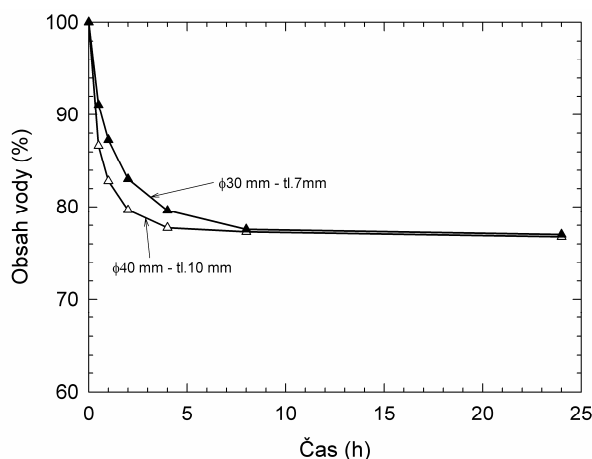
Vzorky jsme umístili na síťku a nechali volně sušit na vzduchu při pokojové teplotě. Teplota se v místnosti během sušení měnila od 18 °C do 22°C. Pozorovali jsme úbytky hmotností. Po třech dnech sušení se u vzorků (disky ϕ 30 a 40 mm) úbytek hmotnosti zastavil. Během sušení některé vzorky praskly, některé zůstaly vcelku. Praskání vzorků bylo pravděpodobně způsobeno vznikem vnitřního napětí mezi krajem a středem vzorku. Zatímco se okraj vysušil relativně rychle, střed vzorku zůstal vlhký déle. Zhutněný okraj nedovoloval další smrštění, a když později vysychal i střed vzorku, vzniklo mezi středem a okrajem napětí, které vedlo na nehomogenitách ve vzorku ke vzniku trhliny. Tomuto problému, tedy praskání keramických polotovarů, se věnují mnohé odborné literární prameny. Podle [15], nejlepší způsob, jak předcházet vzniku trhlin ve vzorku, je sušit jej pomalu za pokojové teploty při relativní vlhkosti vzduchu 75 %. Jelikož nebylo v našich možnostech regulovat vlhkost prostředí pro sušení, nemohli jsme tuto skutečnost potvrdit.

5.3.2. Sušení v PEGu

Jelikož sušení vzorků na vzduchu často vedlo k jejich praskání, vyzkoušeli jsme poněkud netradiční způsob sušení, a to osmotické sušení ve vodném roztoku polyethylenglykolu (PEG). Tento způsob sušení zajišťuje 100 % relativní vlhkost v okolí sušeného vzorku. Sušení tak probíhá rovnoměrně a nedochází ke vzniku vnitřních napětí ve vzorku vlivem kapilárních sil. Dle literárních zdrojů [18,23] jsme se rozhodli použít vodný roztok PEGu (35 hm. % PEGu) o střední molekulové hmotnosti $M_n = 20000$. Princip tohoto způsobu sušení je založen na rozdílném chemickém potenciálu mezi vodou v gelu a roztokem PEGu. Molekuly PEGu s $M_n = 20000$ jsou tak velké, že nevnikají do pórů ve vzorku. Následkem toho vzniká ve vzorku osmotický tlak, který způsobuje, že voda se snaží ředit roztok PEGu, a tak uniká z pórů do roztoku PEGu. Jak vody ve vzorku ubývá, smršťuje se i gel ve vzorku.

Výsledkem tohoto způsobu sušení bylo, že všechny vzorky zůstaly vcelku.

Vzorky byly v roztoku PEGu umístěny na mřížce a teplota roztoku odpovídala teplotě v místnosti. Pozorovali jsme úbytky hmotností v průběhu sušení. Průběh sušení pro disky ϕ 30 a ϕ 40 mm jsou znázorněny v grafu na obr 9.



Obr. 9 Relativní úbytek hmotnosti v závislosti na době sušení

Z grafu na obr. 9 vyplývá, že úbytek hmotnosti se u disků ϕ 30 mm zastavil po cca 4 hodinách a u disků ϕ 40 mm po cca 8 hodinách. Po těchto časech byl pozorován pokles hmotnosti cca 23 % z původní hmotnosti vody ve vzorku. Disky byly vyjmuty z vodného roztoku PEGu a dosušeny na vzduchu. Tabulka 3 uvádí srovnání hustot polotovarů a slinutých vzorků po sušení ve vodném roztoku PEGu a na vzduchu.

Tabulka 3: Hustoty polotovarů a slinutých vzorků po volném sušení na vzduchu a v PEGu

Rel. hustota keramického polotovaru		Hustota po slinování			
Vzduch	Roztok PEG	Vzduch		Roztok PEG	
		Abs. hustota	Rel. hustota	Abs. hustota	Rel. hustota
[% t. h.]	[% t. h.]	[g.cm ⁻³]	[% t. h.]	[g.cm ⁻³]	[% t. h.]
58,67	58,02	3,975	99,69	3,963	99,41

Z tabulky č. 3 je patrné, že jak hustota keramického polotovaru tak i hustota po slinování byly vyšší u vzorků sušených volně na vzduchu. Důvod, proč hustoty u vzorků sušených v roztoku PEGu byly nižší než u vzorků sušených volně na vzduchu nebyl zcela objasněn.

Obr. 10 zobrazuje dvě medaile. Medaile vlevo byla sušena volně na vzduchu. Prasklina šířící se téměř přes střed medaile byla způsobena vysokým vnitřním napětím v medaili, které bylo vyvoláno různou rychlostí sušení okrajů a středu medaile. Medaile na obrázku vpravo byla sušena ve vodném roztoku PEGu (35 hm. % PEGu), $M_n = 20000$.



Obr. 10 vlevo – medaile sušená volně na vzduchu, vpravo – medaile sušená v roztoku PEGu

5.4. Příprava složitého keramického tělesa

Pro demonstraci potenciálu metody gelového lití pro výrobu tvarově složitých součástí jsme se pokusili připravit kolenní kloub a medaili. Příprava takto složitých tvarů vyžaduje nejen použití keramické suspenze s optimalizovanými vlastnostmi, ale i zajištění vhodných podmínek pro gelaci a sušení a v neposlední řadě i vhodnou formu.

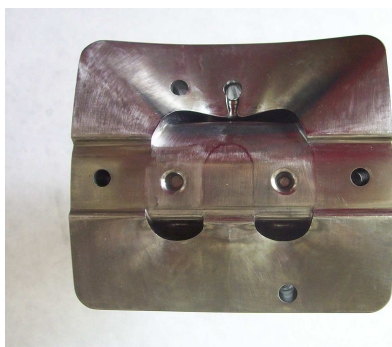
Pro výše uvedené keramické díly jsme tedy použili keramickou suspenzi, kterou jsme díky řadě experimentálních pokusů optimalizovali, aby co nejlépe splnila náš účel. Použitá suspenze obsahovala 47,5 obj. % keramického prášku Al_2O_3 . Suspenze byla namíchána s vodným roztokem monomerů MAM + MBAM (15 hm. % monomerů) a s poměrem MAM : MBAM = 4 : 1. Dále bylo použito disperzantu Dolapix CE 64, iniciátoru APS a katalyzátoru TEMED v dávkách uvedených v kapitole 4.2.2.

5.4.1. Formy

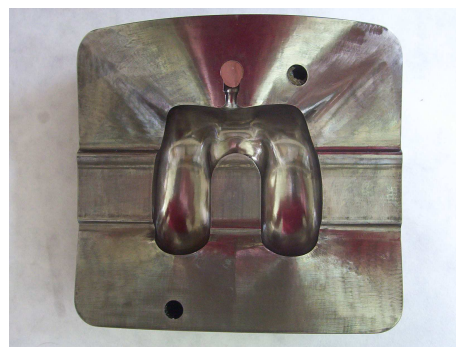
Forma pro kolenní kloub byla vyrobena z nástrojové oceli a skládala se ze dvou částí. Forma pro medaili byla vyrobena z oceli (okraj formy) a ze silikonové gumy (reliéf medaile). Obě formy před odléváním byly nastříkány separačním olejem pro snadnější vyjmutí výrobku po gelaci.

Obr. 11 znázorňuje použité formy:

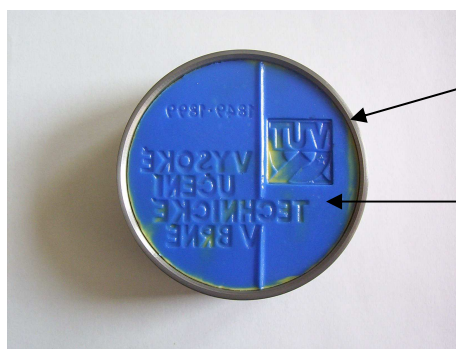
A), B) forma pro kolenní kloub
C) forma pro medaili



A)



B)



C)

obvod z oceli

reliéf ze silikonové gumy

Obr. 11 Formy použité pro výrobu medaile a kolenního kloubu

5.4.2. Odlévání suspenze a gelace

Odlévání probíhalo v případě kolenního kloubu v uzavřené formě, tedy bez přístupu vzduchu a v případě medaile nejprve volně na vzduchu, později v inertní atmosféře N_2 . Gelace probíhala v obou případech za pokojové teploty a bez přístupu vzduchu.

5.4.3. Vyjmutí keramického tělesa z formy

Při vytahování keramického tělesa z formy se u obou těles vyskytly problémy. V případě vyjmutí kolenního kloubu došlo vždy k prasknutí keramického tělesa, které bylo zapříčiněno nedostatečnou rozebíratelností formy. Gelace v tomto případě proběhla v pořádku, tzn., že nebyla patrná žádná místa na tělese, která by zůstala nezgelovaná.

U medaile tomu bylo právě naopak. Medaile byla vyjmuta vždy vcelku, ale gelace neproběhla v celém objemu rovnoměrně. Ve styku keramické suspenze se silikonovou gumou nedošlo ke zgelování, a proto se na povrchu medaile ze strany reliéfu objevil tenký film nezgelované suspenze. Toto způsobilo, že reliéf medaile byl nevýrazný. Skutečnost, že se ve styku suspenze a silikonové gumy objevila tenká vrstva nezgelované suspenze pravděpodobně souvisí s vysokým obsahem kyslíku v silikonové gumě, který, jak uvádí [16,17], brání polymeraci monomerů, čímž znemožňuje gelaci. Tomuto problému jsme se pokusili předejít tím, že jsme přistoupili na odlévání v inertoní atmosféře N_2 . Výsledkem bylo lepší zgelování ve styku suspenze se silikonovou gumou. Vrstvička nezgelované suspenze byla tenčí než při odlévání na vzduchu. Obr. 12 zobrazuje reliéf slinuté medaile po odlévání na vzduchu a v atmosféře N_2 . Obr. 13 zobrazuje detail reliéfu medaile.



Obr. 12 vlevo – medaile odlévaná na vzduchu, vpravo – medaile odlévaná v atmosféře N_2



Obr. 13 vlevo – detail reliéfu medaile odlévané na vzduchu, vpravo – detail reliéfu medaile odlévané v atmosféře N_2

5.4.4. Sušení medaile

Jelikož se nezdařilo vyjmutí kolenního kloubu z formy, dále jsme pracovali pouze s medailí. Sušení medaile probíhalo ve vodném roztoku PEGu (35 hm. % PEGu), $M_n = 20000$. Ani v jednom případě medaile v průběhu sušení nepraskla.

5.4.5. Žíhání a slinování medaile

Žíhání probíhalo dle režimu popsaném v experimentální části. Stejně tak slinování probíhalo při teplotě 1300°C po dobu 2 hodin. Obr. 14 ukazuje smrštění medaile po slinování.



Obr. 14 vlevo – medaile před slinováním, vpravo – medaile po slinování

6. Závěr

Na základě literární rešerše bylo navrženo složení keramické suspenze s oxidem hlinitým. Suspenze s různou koncentrací keramického prášku byly následně testovány a vyhodnocovány. Z měření hustoty keramického polotovaru, hustoty po slinování a pozorování jejich reologického chování vyplynulo, že pro výrobu tvarově složitěho keramického dílu nejlépe vyhovovala suspenze s koncentrací keramického prášku 47,5 obj. % (78,3 hm. %), u které byla po slinování naměřena relativní hustota 99,70 % t. h., což bylo o 0,2 % t. h. více než u vzorku připraveného metodou CIP.

Experimenty provedené na suspenzích s různým vzájemným poměrem základních a síťujících monomerů prokázali vliv poměru monomerů na množství pórů v keramickém polotovaru a konečnou hustotu slinutého dílu. Na základě experimentů, pozorování pevnosti a tuhosti gelu a na základě požadavků na výrobu součástí byla vybrána suspenze s poměrem monomerů základní : síťující rovným 4 : 1. U této suspenze byla po slinování naměřena relativní hustota 99,69 % t. h. U vybrané suspenze byl zkoumán vliv prostředí na průběh sušení keramického polotovaru. Ukázalo se, že zatímco při volném sušení na vzduchu při pokojové teplotě docházelo k praskání keramických polotovarů, při osmotickém sušení ve vodném roztoku polyethylenglykolu k praskání nedocházelo.

Optimalizovaná suspenze byla použita k přípravě rozměrově náročných a tvarově složitých keramických dílu, aby tak ověřila vhodnost použití metody gelového lití pro výrobu takovýchto keramických součástí.

7. Seznam použité literatury

1. Richerson, D. W. *Modern Ceramic Engineering: Properties, Processing, and Use in Design*. 2. vyd. New York: Marcel Dekker, 1992. 860 s.
2. Tari, G. Gelcasting Ceramics: A Review, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 2003, roč. 82, č. 4, s. 43-46.
3. Sigmund, W. M., Bell, N. S., Bergstrom, L. Novel Powder-Processing Methods for Advanced Ceramics, *J. Am. Ceram. Soc.*, 2000, roč. 83, č. 7, s. 1557-74.
4. Lewis, J. A. Colloidal Processing of Ceramics, *J. Am. Ceram. Soc.*, 2000, roč. 83, č. 10, s. 2341-59.
5. Cesarano III, J., Aksay, I. A., Bleier, A. Stability of Aqueous α -Al₂O₃ Suspensions with Poly(methacrylic acid) Polyelectrolyte. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1988, roč. 71, č. 4, s. 250-55.
6. Biggs, S., Healy, T. W. Electrosteric Stabilization of Colloidal Zirconia with Low Molecular Weight Polyacrylic Acid. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 1994, roč. 90, č. 22, s. 3415-21.
7. Chatterjee, K. D., Ghosh, S. K., Reed, J. S., Walker, W. J. Jr., Doshi, D. H. *Binder coagulation casting* [online]. U.S. patent č. 5 900 201, 4. května 1999. Dostupné z: <http://www.patentstorm.us/patents/5900201-description.html>
8. Fanelli, A. J., Silvers, R. D., Frei, W. S., et al. New Aqueous Injection Molding Process for Ceramic Powders. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1989, roč. 72, č. 10, s. 1833-36.
9. Golibersuch, E. W. *Method of Making Cemented Carbide Articles and Articles Produced Thereby*. Can. Pat. č. 624 217, 1962.
10. Young, A. C., Omatete, O. O., Janney, M. A., Menchhofer, P. A. Gelcasting of Alumina. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1991, roč. 74, č. 3, s. 612-18.
11. R&D 100 Award, Gelcasting Ceramic Processes. *R&D Magazine*, září 1995, s. 29.
12. Jung-Soo Ha, Effect of atmosphere type on gelcasting behavior of Al₂O₃ and evaluation of green strength. *Ceramics International*, 2000, č. 26.
13. Omatete, O. O., Janney, M. A., Nunn, S. D. Gelcasting: From Laboratory Development toward Industrial Production. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 1997, č. 17, s. 407-13.
14. Janney, M. A., Nunn, S. D., Walls, C. A., Omatete, O. O., Ogle, R. B., Kirby, G. H., McMillan, A. D. Gelcasting. In Rahaman, M., N. (ed.) *The Handbook of Ceramic Engineering*. Marcel Dekker, 1998, s. 1-33.

15. Omatete, O. O., Janney, M. A., Strehlow, R. A. Gelcasting — A New Ceramic Forming Process. *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 1991, roč. 70, č. 10, s. 1641-1649.
16. Chrambach, A., Rodbard, D. Polyacrylamide gel electrophoresis. *Science*, 1971, č. 172, s. 440-451.
17. Landham, R. R., Nahass, P., Leung, D. K., Ungureit, M., Bowen, W. E., Bowen, H. K., Calvert, P. D. Potential use of polymerizable solvents and dispersants for tape casting of ceramics. *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 1987, roč. 66, č. 10, s. 1513-1516.
18. Janney, M. A., Walls, C. A., Kupp, D. M., Kirby, K. W. Gelcasting SiAlON Radomes. *Am. Ceram. Soc. Bull.*, červenec 2004, s. 9201-9206.
19. Janney, M. A., Omatete, O. O., Walls, C. A., Nunn, S. D., Ogle, R. J., Westmoreland, G. Development of Low-Toxicity Gelcasting Systems. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1998, roč. 81, č. 3, s. 581-91.
20. Inglis, C. E. *Stresses in a plate due to the presence of cracks and sharp corners*. Trans. Inst. Nav. Arch. 55, 1913, 219 s.
21. Griffith, A. A. *The phenomenon of rupture and flow in solids*. Philos. Trans. R. Soc. Lond. Ser. A 221(4), 1920, 163 s.
22. Evans, A. G., Tappin, G. *Proc. Br. Ceram. Soc.*, 1972, roč. 20, s. 275-297.
23. Janney, M. A., Kiggans Jr., J. O. *Method of Drying Articles*. U.S. patent č. 5 885 493, 23. března 1999.